

JP 2000-128628

CLIPPEDIMAGE= JP02000128628A

PAT-NO: JP02000128628A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000128628 A

TITLE: GLASS CERAMICS COMPOSITION

PUBN-DATE: May 9, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

MAYAHARA, YOSHIO

COUNTRY

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

NIPPON ELECTRIC GLASS CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP10304291

APPL-DATE: October 26, 1998

INT-CL (IPC): C04B035/16;C03C003/087

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a glass ceramics composition allowing the preparation of a multilayered board, etc., having a low dielectric loss sufficiently responsive to a high-frequency circuit without diffusing Ag into the glass ceramics even when simultaneously baking the glass ceramics using the Ag as an inner layer conductor.

SOLUTION: This glass ceramics composition comprises 50-100 wt.% of a crystalline glass powder and 0-50 wt.% of a filler powder and the crystalline glass powder has a composition of 40-65 wt.% of SiO₂, 10-20 wt.% of CaO (with the proviso that 20 wt.% is not included), 11-30 wt.% of MgO, 0.5-10 wt.% of Al₂O₃, 0.01-1 wt.% of CuO, 0-25 wt.% of SrO, 0-25 wt.% of BaO and 0-25 wt.% of

ZnO. The glass ceramics composition deposits a diopside crystal and/or a diopside solid solution crystal as a main crystal.

COPYRIGHT: (C) 2000, JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-128628

(P2000-128628A)

(43) 公開日 平成12年5月9日 (2000.5.9)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 4 B 35/16		C 0 4 B 35/16	Z 4 G 0 3 0
C 0 3 C 3/087		C 0 3 C 3/087	4 G 0 6 2

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平10-304291

(22) 出願日 平成10年10月26日 (1998. 10. 26)

(71) 出願人 000232243

日本電気硝子株式会社

滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号

(72) 発明者 馬屋原 芳夫

滋賀県大津市晴嵐 2 丁目 7 番 1 号 日本電気硝子株式会社内

F ターム (参考) 4G030 AA07 AA08 AA09 AA10 AA32

AA35 AA36 AA37 BA01 BA12

CA01 HA09

4G062 AA09 AA11 BB01 CC01 DA05

DA06 DB02 DB03 ED04 EE04

EF01 EF04 EG02 EG03 EG04

HH04 MM28 NN40 QQ20

(54) 【発明の名称】 ガラスセラミックス組成物

(57) 【要約】

【課題】 Ag を内層導体に用いて同時焼成した場合でも、Ag がガラスセラミックス中に拡散せず、しかも高周波回路に十分対応できる低い誘電損失を有する多層基板等を作製することが可能なガラスセラミックス組成物を提供する。

【解決手段】 重量百分率で結晶性ガラス粉末 50～100%、フィラー粉末0～50%からなり、該結晶性ガラス粉末が SiO₂ 40～65%、CaO 10～20% (ただし20%を含まず)、MgO 11～30%、Al₂O₃ 0.5～10%、CuO 0.01～1%、SrO 0～25%、BaO 0～25%、ZnO 0～25%の組成を有し、主結晶としてディオプサイド結晶及び／又はディオプサイド固溶体結晶を析出することを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量百分率で結晶性ガラス粉末50～100%、フィラー粉末0～50%からなり、該結晶性ガラス粉末が SiO_2 40～65%、 CaO 10～20%（ただし20%を含まず）、 MgO 11～30%、 Al_2O_3 0.5～10%、 CuO 0.01～1%、 SrO 0～25%、 BaO 0～25%、 ZnO 0～25%の組成を有し、主結晶としてディオプサイド結晶及び／又はディオプサイド固溶体結晶を析出することを特徴とするガラスセラミックス組成物。

【請求項2】 フィラー粉末が、0.1～10GHzでの誘電損失が 10×10^{-4} 以下のセラミック粉末であることを特徴とする請求項1のガラスセラミックス組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はガラスセラミックス組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】IC、LSI等が高密度実装されるセラミックス多層基板、厚膜回路部品、半導体パッケージ等の絶縁材料としてガラスセラミックスが知られている。ガラスセラミックスは、1000℃以下の温度で焼結させることができるため、導体抵抗の低いCu、Ag等の低融点の金属材料を内層導体として使用することが可能である。

【0003】近年、通信機器の分野においては、利用される周波数帯域が0.1GHz以上の高周波となりつつあり、このような高周波帯域を利用する多層基板等の絶縁材料として使用できるガラスセラミックス組成物の開発が進められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】ところで内層導体として使用するCuやAgには、それぞれ一長一短がある。つまりCuを導体として使用する場合、Cuは酸化され易いため窒素雰囲気中で焼成しなければならず、プロセスコストが高くなる。一方、Agを使用する場合は、空気雰囲気中で焼成できるが、Agがガラスセラミックス内に拡散し、配線間隔が狭いとショートしてしまうという欠点がある。なお、ガラス組成中にアルカリ成分を含有させるとAgの拡散をかなり抑制できるが、高周波帯域での損失が高くなってしまいう問題がある。

【0005】本発明の目的は、Agを内層導体に用いて同時焼成した場合でも、Agがガラスセラミックス中に拡散せず、しかも高周波回路に十分対応できる低い誘電損失を有する多層基板等を作製することが可能なガラスセラミックス組成物を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者は種々の実験を行った結果、Agに電子を与えるCuOをガラス組成中

に導入することによってAgの拡散が防止できること、及びディオプサイド($\text{MgO} \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$)結晶やディオプサイド固溶体結晶をガラス中に析出させることにより高周波での誘電損失の増加を抑制できることを見出し、本発明として提案するものである。

【0007】即ち、本発明のガラスセラミックス組成物は、重量百分率で結晶性ガラス粉末50～100%、フィラー粉末 0～50%からなり、該結晶性ガラス粉末が SiO_2 40～65%、 CaO 10～20%（ただし20%を含まず）、 MgO 11～30%、 Al_2O_3 0.5～10%、 CuO 0.01～1%、 SrO 0～25%、 BaO 0～25%、 ZnO 0～25%の組成を有し、焼成すると、主結晶としてディオプサイド結晶や、 SrO 、 BaO 等を固溶したディオプサイド固溶体結晶を析出することを特徴とする。なお焼成後の組成物は、ガラス成分0～20重量%、ディオプサイド結晶及び／又はディオプサイド固溶体結晶50～100重量%、フィラー成分0～50重量%の焼成体となる。

【0008】本発明において、ガラス粉末の組成を上記のように限定した理由を述べる。

【0009】 SiO_2 はガラスのネットワークフォーマーであるとともに、結晶構成成分となり、その含有量は40～65%、好ましくは45～65%である。 SiO_2 が40%より少ないとガラス化せず、65%より多いと1000℃以下で焼成することができないため、内層導体としてAgやCuを用いることができない。

【0010】 CaO は結晶構成成分となり、その含有量は10～20%（ただし20%を含まず）、好ましくは13～18%である。 CaO が10%より少ないとディオプサイド系結晶が析出し難くなって誘電損失が高くなり、20%以上になるとガラスの流動性が悪くなる。

【0011】 MgO も結晶構成成分となり、その含有量は11～30%、好ましくは12～25%である。 MgO が11%より少ないと結晶が析出し難くなり、30%より多いとガラス化しなくなる。

【0012】 Al_2O_3 は結晶性を調節する成分であり、その含有量は0.5～10%、好ましくは1～5%である。 Al_2O_3 が0.5%より少ないと結晶性が強くなりすぎてガラス成形が困難になり、10%より多くなるとディオプサイド系結晶が析出しなくなる。

【0013】 CuO はAgに電子を与え、ガラスセラミックス中への拡散を抑える成分であり、0.01～1.0%、好ましくは0.05～0.2%含有する。 CuO が0.01%より少ないとその効果がなく、1.0%よりも多いと誘電損失が大きくなりすぎる。

【0014】 SrO 及び BaO はガラス化を容易にするとともに、ディオプサイド結晶に固溶されて結晶量を増大させる成分であり、その含有量は SrO が0～25%、好ましくは2～20%、 BaO が0～25%、好ま

しくは0～15%である。しかしながらこれら成分が各々25%より多くなると結晶性が弱くなり、ディオブサイド結晶の析出量が少なくなると誘電損失が大きくなる。

【0015】ZnOはガラス化を容易にするために添加する成分であり、その含有量は0～20%、好ましくは0～15%である。ZnOが20%より多くなると結晶性が弱くなり、ディオブサイド結晶の析出量が少なくなると誘電損失が大きくなる。

【0016】また上記成分以外にも、誘電損失等の特性を損なわない範囲で他成分を添加してもよい。

【0017】以上の組成を有する本発明のガラスセラミックス組成物は、焼成すると、上記したようなディオブサイド系結晶が50～100重量%析出し、0.1GHz以上の高周波領域において誘電率が6～8、誘電損失が 10×10^{-4} 以下、30～150℃における熱膨張係数が80～110 $\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ の焼成体となる。

【0018】本発明のガラスセラミックス組成物は、上記組成を有する結晶性ガラス粉末のみで構成されてもよいが、曲げ強度、靱性、熱膨張係数等の特性を改善する目的でフィラー粉末と混合してもよい。この場合、フィラー粉末の混合量は50重量%以下である。フィラー粉末の割合をこのように限定した理由は、フィラー粉末が50%より多いと緻密化しなくなるためである。

【0019】フィラー粉末としては、0.1～10GHzでの誘電損失が 10×10^{-4} 以下であるセラミック粉末、例えばアルミナ、ムライト、クォーツ、クリストバライト、フォステライト等を使用することが好ましい。なお0.1～10GHzでの誘電損失が 10×10^{-4} を越えるセラミック粉末を使用するとガラスセラミックスの誘電損失が高くなり易く好ましくない。

【0020】次に本発明のガラスセラミックス組成物をを用いた多層基板の製造方法を述べる。

【0021】まず結晶性ガラス粉末、或いは結晶性ガラス粉末とフィラー粉末の混合粉末に、所定量の結合剤、可塑剤及び溶剤を添加してスラリーを調製する。結合剤としては例えばポリビニルブチラル樹脂、メタクリ

ル酸樹脂等、可塑剤としては例えばフタル酸ジブチル等、溶剤としては例えばトルエン、メチルエチルケトン等を使用することができる。

【0022】次いで上記のスラリーを、ドクターブレード法によってグリーンシートに成形する。その後、このグリーンシートを乾燥させ、所定寸法に切断してから、機械的加工を施してスルーホールを形成し、導体や電極となる低抵抗金属材料をスルーホール及びグリーンシート表面に印刷する。続いてグリーンシートの複数枚を積層し、熱圧着によって一体化する。

【0023】さらに積層グリーンシートを、焼成することによってガラス中からディオブサイド系結晶が析出し、ガラスセラミックスからなる絶縁層を有する多層基板を得ることができる。

【0024】なおここでは多層基板として利用する方法を述べたが、本発明はこれに限定されるものではなく、例えば厚膜回路部品や半導体パッケージ等の電子部品材料として使用することも可能である。

【0025】

【作用】本発明のガラスセラミックス組成物は、焼成することによりガラス中からディオブサイド結晶やディオブサイド固溶体結晶が析出する。これらの結晶は低誘電損失であるため、得られるガラスセラミックス焼成体も0.1GHz以上の高周波領域で誘電損失が低いという特性を示す。またガラス組成中にCuOを含有するため、内層導体にAgを使用して同時焼成してもAgがイオン化しないため、ガラスセラミックス中にAgが拡散しない。

【0026】

【実施例】以下、本発明のガラスセラミックス組成物を実施例に基づいて説明する。

【0027】表1は本発明の実施例（試料No. 1～4）及び比較例（試料No. 5, 6）を示すものである。

【0028】

【表1】

(重量%)

試料No.		1	2	3	4	5	6
ガラス組成	SiO ₂	50	45	59	60	52	50
	CaO	19	18	15	15	14	16
	MgO	22	18	12	11	25	20
	Al ₂ O ₃	1	6	2	2	2	5
	CuO	0.05	0.03	0.02	0.1	0.06	-
	SrO	8	14	2	10	-	-
	BaO	-	-	5	2	-	-
	ZnO	-	-	5	-	2	9
	B ₂ O ₃	-	-	-	-	5	-
フィラー粉末		-	7Aシ 20	7Aシ 30	7Aシ 35	7Aシ 15	7Aシ 10
焼成温度 (°C)		900	900	950	900	850	900
析出結晶		デジオブ サイド 結晶	デジオブ サイド 結晶	デジオブ サイド 結晶	デジオブ サイド 結晶	デジオブ サイド 結晶	デジオブ サイド 結晶
組成成分 (重量%)							
ガラス		10	9	5	8	20	10
析出結晶		90	71	65	57	65	75
フィラー		-	20	30	35	15	15
誘電率		7.3	7.7	8.2	6.8	7.4	7.8
誘電損失 ($\times 10^{-4}$)		5	3	6	4	30	7
熱膨張係数 ($\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$)		82	86	88	98	76	83
Ag拡散距離 (μm)		<5	<5	<5	<5	<5	30

【0029】各試料は以下のように調製した。

【0030】まず表に示す組成となるようにガラス原料を調合した後、白金坩堝に入れて1400~1500°Cで3~6時間溶融してから、水冷ローラーによって薄板状に成形した。次いでこの成形体を粗砕した後、アルコールを加えてボールミルにより湿式粉碎し、平均粒径が1.5~3 μm の結晶性ガラス粉末とした。さらに試料No. 2~6については、表に示したセラミック粉末（平均粒径2 μm ）を添加し、混合して試料とした。

【0031】このようにして得られた各試料について、焼成温度、析出結晶、焼成体の構成成分割合、誘電率、誘電損失、熱膨張係数及びAg拡散距離を測定した。結果を表に示す。

【0032】表から明らかなように、実施例の各試料は、900~950°Cの低温で焼成可能であり、焼成後にデジオブサイド系結晶を析出していることが確認された。また2GHzの周波数で誘電率が6.8~8.2、誘電損失が3~6 $\times 10^{-4}$ であり、しかもAg拡散距離は5 μm 以下であった。一方、比較例である試料No. 5は、析出結晶としてデジオブサイド系以外の結晶（アノサイト）が析出したために、誘電損失が30 $\times 10^{-4}$ と高かった。また、試料No. 6は誘電損失が7 $\times 10^{-4}$

* 0 $\times 10^{-4}$ と実施例の各試料とはほぼ同等であったものの、Ag拡散距離が30 μm と大きかった。

【0033】なお析出結晶は、各試料を表に示す温度で焼成した後、X線回折によって求めた。焼成体の構成成分の割合は、既知の存在比の混合粉末より検量線を作成して求めた。誘電率と誘電損失は、焼成した試料を用い、空洞共振器（測定周波数2GHz）を使用して25°Cの温度での値を求めた。熱膨張係数は熱機械分析装置を用いて測定した熱膨張曲線から30~150°Cにおける平均値を求めた。銀拡散距離は、各試料をグリーンシート成形し、Ag導体を印刷し、次いで空気雰囲気中850~950°Cで10~20分間同時焼成した後、焼成体の組成を分析し、Agが焼成体表面からどれ程の深さまで拡散したかを評価したものである。

【0034】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のガラスセラミックス組成物は、高周波帯域において誘電損失が小さい。また950°C以下の温度で焼成できるため、内層導体としてAgやCuが使用できる。特にAgを使用した場合、Agがガラスセラミックス中に拡散しないため、高密度配線を施しても、信頼性の高い多層基板、回路部品、パッケージ等を作製することができる。